

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-14755

(P2000-14755A)

(43)公開日 平成12年1月18日(2000.1.18)

(51)Int.Cl. ¹	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
A 6 1 L	9/00	A 6 1 L 9/00	C 4 C 0 8 0
B 0 1 D	53/86	B 0 1 J 35/02	J 4 D 0 4 8
B 0 1 J	35/02	B 3 2 B 9/00	A 4 F 1 0 0
B 3 2 B	9/00	15/04	Z 4 G 0 6 9
	15/04	C 2 3 C 22/24	4 K 0 2 6
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平10-182625

(22)出願日 平成10年6月29日(1998.6.29)

(71)出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 高橋 克

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

(72)発明者 石賀 淳子

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

(74)代理人 100081352

弁理士 広瀬 章一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光触媒機能を備えた金属板

(57)【要約】

【課題】 優れた成形加工性と光触媒機能を発揮できる光触媒層を備えた金属板を提供すること。

【手段】 基体金属板と光触媒層との間に、Ca、Mg、Sr、Ba、Zn、Co、Cr、Si、Al、P、Mo、Mn、Ni、W、V、Nb、Zrの内の1種以上の元素の酸化物を合計で下地処理層の重量に対して50%以上含有する厚さが0.1～5μmの下地処理層と、光触媒粒子を光触媒層の重量に対して10～90%、有機潤滑剤を0～10%含有し厚さが0.5μm以上である光触媒層を備えた金属板。さらに、光触媒粒子が酸化チタンと結晶質のチタン酸ジルコニウムとの結合体を含むものであるならばなお好ましく、基体金属板としてステンレス鋼板、またはAl系めっき鋼板を使用すればさらに好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体金属板と、その表面に設けた下地処理層と、さらに該下地処理層の上に設けた光触媒層とから成り、前記下地処理層が、Ca、Mg、Sr、Ba、Zn、Co、Cr、Si、Al、P、Mo、Mn、Ni、W、V、Nb、Zrから成る群から選ばれる1種または2種以上の元素の酸化物を合計で50重量%以上含み、その厚さが0.1～5 μ mであり、前記光触媒層が10～90重量%の光触媒粒子、および0～10重量%の有機潤滑剤を含み、厚さが0.5 μ m以上であることを特徴とする光触媒機能を備えた金属板。

【請求項2】 光触媒粒子が酸化チタンと結晶質のチタン酸ジルコニウムとの結合体を含有するものであることを特徴とする請求項1に記載の光触媒機能を備えた金属板。

【請求項3】 基体金属板がステンレス鋼板、またはAl系めっき鋼板であることを特徴とする請求項1または2に記載の光触媒機能を備えた金属板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、大気汚染物質や排水中などの有害物質を分解し、防臭、防汚（固体表面の汚れ防止）、殺菌等に有効な光触媒層を設けた光触媒機能を有する金属板に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄等の金属化合物半導体に、そのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射すると、照射面に還元作用を有する電子と酸化作用を有する正孔を生じ、半導体表面に接触した有機物はその酸化還元作用によって分解される。近年、半導体のこのような光触媒作用を、NO_x（窒素酸化物）等の大気汚染物質の分解や、防臭、防汚、殺菌、水の浄化等の様々な環境浄化に応用する試みがなされている。

【0003】光触媒作用を有する半導体は、従来、粉末状のものを溶液中に懸濁させるか、ガラス、プラスチック、金属などの基体表面に薄膜状に固定して使用されてきた。光触媒活性を高く維持する観点からは光触媒の表面積を大きくできる懸濁状態で使用するのがよいが、この方法では使用方法が限定される。基体の表面に光触媒を薄膜状に固定して使用方法は、取り扱いが容易であるので実用性が高い。

【0004】従来、基体表面に光触媒層を形成するには、光触媒粒子を含む塗料組成物を浸漬やスプレー等の方法で塗装し、焼付け乾燥して成膜する方法が採用されていた。光触媒層の酸化還元作用により基体や塗膜が化学変化すると光触媒機能が低下するうえ、光触媒層の密着性が必ずしも良好ではなかったため、これらに対する改善方法が提案されている。

【0005】特開平3-8448号公報には、金属等の

基体上にバインダと光触媒材を混合して塗料化したものを塗布したり、光触媒材を低温溶射したりして被覆する方法などが開示されている。

【0006】特開平7-171408号公報には、フッ素系ポリマー、シリコン系ポリマー等からなる難分解性結着剤を介して光触媒粒子を基体上に接着させた光触媒体およびその製造方法が開示されている。ここにはまた、基体表面上に光触媒粒子を含有しない結着剤からなる第1層を設け、その上に、光触媒粒子と難分解性結着剤とを含有する第2層を備えた光触媒体も開示されている。

【0007】特開平9-173865号公報には、基体の表面にシリカ粒子からなる担持層を設け、この担持層の表面にシリカよりも小さなチタニア粒子を設けた光触媒体が開示されている。これは、基体に接する側の担持層のシリカ粒子の大きさを小さくして基体と担持層の密着力を高め、光触媒粒子と接する側の大きさを大きくして光触媒粒子を担持層に強固に接着させるものである。その製造方法は、基体をSiO₂コーティング溶液に浸漬して表面にゾル状のシリカ皮膜を形成し、さらにTiO₂水溶液に浸漬して形成される皮膜をゲル化し、焼成して形成されるものである。これらの光触媒体では、基体と光触媒粒子の間に結着剤や担持層を介在させることにより光触媒粒子の密着性を改善しようとするものである。

【0008】成形が終了した製品の表面に塗料を塗装して光触媒層を設ける方法は、塗料ロスが大きく歩留が低いためにコストが高いうえ、塗布対象物が成形品であるため、塗料を塗布後乾燥する大型の乾燥オープンやスペースが必要である。このため、光触媒効果を持つ薄膜が建材、家電製品、自動車用の成形物基体に適用されている例はごく一部に過ぎない。

【0009】ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、あるいは表面にアルミニウムや亜鉛等の各種の耐食性金属をめっきしためっき鋼材は、その優れた耐食性と金属光沢を有する外観を生かして、洗濯機、家電製品、厨房機器、外装用建材など、成形加工され組み立てられて、金属表面をそのまま最終製品の表面として使用される場合が多い。これらの金属板の外観を損なうことなく防汚や抗菌、消臭などの機能を兼ね備えさせるために、密着性が良く透明な光触媒層を備えた金属板が望まれている。

【0010】しかしながら、金属板の表面に光触媒層を設ける場合、1回の塗料塗布で形成できる塗膜の厚さが0.2～0.3 μ m以下の極く薄い塗膜しか形成できない。

【0011】上記の値を超えて厚く塗装すると、乾燥時に塗膜の収縮現象などにより表面が平滑で仕上がりが良好な塗膜が得られないのである。このため、1回の塗膜形成作業のみでは十分な光触媒活性が得られず、実用性がある光触媒層を得るためには、光触媒塗料を何回か重

ね塗りをするなどの方法が必要になるが、生産性が悪く経済性が損なわれるのが問題であった。

【0012】さらに、光触媒層を備えた金属板に深絞り成形等の厳しい加工を施すと、割れ、型かじり、寸法形状不良や、光触媒層の剥離などが生じるため、光触媒層を有する素材を成形加工して、光触媒層を有する製品を安価に製作することが困難であった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、上記問題点を解決し、建材や家電製品への成形加工に耐え、優れた光触媒機能を発揮できる光触媒層を備えた金属板を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】基体金属板と光触媒層の間に、基体金属板の表面に化学的に吸着し、さらに光触媒層を構成する物質を強固に吸着し、あるいは、光触媒層と化学的結合を形成する性質を有し、光触媒作用に対して安定な物質からなる下地処理層を設けることにより、通常の直接塗装方法では形成できない厚さの光触媒層を1回の塗装、乾燥および焼き付け工程で形成させることができる。下地処理層を形成する物質としては、その形態が、光触媒層に対して効果を発揮するのに好適な形態を有するものであればなお好ましい。

【0015】光触媒層に有機潤滑剤を含有させることにより、光触媒層が工具表面に押圧された際の摩擦係数を小さくし、上述の成形不良を防止し耐剥離性を向上させることができる。有機潤滑剤の種類を適切に選択することにより、成形加工後には、光触媒機能により光触媒層の表面から有機潤滑剤を分解除去させて、良好な光触媒活性を発揮させることができる。

【0016】光触媒層を構成する光触媒粒子としては、 ZnO 、 FeO 、 Fe_2O_3 、酸化チタン、 CdS 、 $CdSe$ などが知られているが、金属板の金属光沢や外観を生かすためには、無色透明な光触媒層を形成することが望ましい。特に酸化チタンは透明で且つ良好な光触媒効果を有し、さらに、酸化チタンと結晶質のチタン酸ジルコニウムとの結合体を含有するものを用いれば、光触媒効果をさらに向上させることができる。

【0017】酸化チタン-チタン酸ジルコニウム結合体は、酸化チタンと結晶質のチタン酸ジルコニウムとを単に混合したものではなく、 $Ti-O-Zr$ 結合を介して両者を一体化させたものである。酸化チタンとチタン酸ジルコニウムをこのような結合体として粒子中に含有させることにより、酸化チタン単体の光触媒粒子を用いた場合に比べ光触媒機能を大幅に向上させることができる。

【0018】基体金属板としては光触媒層に対して耐食性を有する金属を用いる。これにより光触媒層から酸化還元反応をもたらされても基体が化学変化することが少ないので光触媒作用を長期にわたって安定して発揮させ

ることができる。

【0019】本発明はこれらの技術思想を基にして完成されたものであり、その要旨は下記(1)ないし(3)に記載の光触媒機能を有する金属板にある。

【0020】(1)基体金属板と、その表面に設けた下地処理層と、さらに該下地処理層の上に設けた光触媒層とから成り、前記下地処理層が、 Ca 、 Mg 、 Sr 、 Ba 、 Zn 、 Co 、 Cr 、 Si 、 Al 、 P 、 Mo 、 Mn 、 Ni 、 W 、 V 、 Nb 、 Zr から成る群から選ばれる1種または2種以上の元素の酸化物を合計で50重量%以上含み、その厚さが0.1~5 μm であり、前記光触媒層が10~90重量%の光触媒粒子、および0~10重量%の有機潤滑剤を含み、厚さが0.5 μm 以上であることを特徴とする光触媒機能を備えた金属板。

【0021】(2)光触媒粒子が酸化チタンと結晶質のチタン酸ジルコニウムとの結合体を含有するものであることを特徴とする上記(1)に記載の光触媒機能を備えた金属板。

【0022】(3)基体金属板がステンレス鋼板、または Al 系めっき鋼板であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の光触媒機能を備えた金属板。

【0023】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について詳細に説明する。基体金属板：基体金属板は、大気中や腐食環境での裸使用に耐える耐食性と良好な金属光沢を有する金属板が好ましい。この様な金属としては、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、または、各種のめっき金属板があるが、中でも安価で汎用性があり耐食性に優れ良好な金属光沢を有する、フェライト系、オーステナイト系、マルテンサイト系等公知の各種のステンレス鋼板、および、ステンレス鋼板や公知の炭素鋼板の表面に、 Al めっき、55% $Al-Zn$ 合金めっき、5% $Al-Zn$ 合金めっき、 $Al-Mn$ 合金めっきなどの Al 系めっき皮膜を配した Al 系めっき鋼板が好適である。

【0024】下地処理層：下地処理層は、 Ca 、 Mg 、 Sr 、 Ba 、 Zn 、 Co 、 Cr 、 Si 、 Al 、 P 、 Mo 、 Mn 、 Ni 、 W 、 V 、 Nb 、 Zr から成る群から選ばれる1種または2種以上の元素（以下、単に「下地構成元素」とも記す）の酸化物を合計で、下地処理層の重量に対して50%以上含有する。酸化物としては、これらの中でも安価で入手が容易な Cr_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MnO_2 、 P_2O_5 等の内の1種あるいは2種以上を組み合わせる用いるのがよい。

【0025】上記の酸化物の形態は、粒状のものでもアモルファス状の高分子のものでもよい。粒状の場合は、平均粒径が1 μm を超えると下地処理層の密着性が損なわれる場合があり、また、0.005 μm に満たないものは通常的手段では得にくい。このため、平均粒径が直径で0.005~1 μm のものが好ましい。この粒径

は、透過型電子顕微鏡や走査型電子顕微鏡で測定される。

【0026】アモルファス状の高分子の酸化物としては、 Cr_2O_3 であれば、塗布型クロメート処理、反応型クロメート処理、電解型クロメート処理等公知のクロメート処理方法で形成できるものがよい。また、例えばZr酸化物とP酸化物との複合酸化物($\text{ZrO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$)やMo酸化物とP酸化物の複合酸化物($\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$)、あるいはAl水酸化物の1種である羽毛状形態のペーマイトゾルなどを使用してもよい。さらに、Ca、Mg、Sr、Ba、Si、Al、Nb、V、Zr等の内のいずれかの元素を含む有機アルコキシドを出発物質としたゾルゲル法により形成される酸化物または複合酸化物も、下地処理層の主成分として適用可能である。さらにAl、Mg、Ca、ZnまたはMoなどのリン酸塩も好適である。

【0027】これらの酸化物は金属板表面に化学的に吸着するとともに、上層に施される光触媒層の構成物質を強固に吸着し固着する作用を有する。これらの酸化物は一般的に多孔質であるので、これを利用したアンカー効果が期待できるうえ、部分的ではあるが下地処理層と光触媒層との間に強固な化学結合をも形成する。従来のように基体表面に直接塗装する方法では1回の塗装作業で0.5~3 μm の厚さの光触媒層を設けるのは困難であるが、このような下地処理層の上であればこのような厚さの光触媒層を1回の塗装作業で形成させることができる。

【0028】酸化物の含有量は下地処理層の重量に対して、50重量%以上とする。50重量%に満たない場合には、下地処理層の塗膜強度が不足して加工性が好ましくなくなるうえ、光触媒作用によるチョーキングが生じて、下地処理層が剥離することがあるので好ましくない。より好ましくは70重量%以上である。

【0029】下地処理層の主成分は上述の酸化物のみでもよいが、上述の酸化物に加えてポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエステル、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリエステル-メラミン架橋体、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素系の有機高分子などの内の1種または2種以上の混合物を加えてもよい。また、下地構成元素を含有するアルコキシド類やシリコン系樹脂、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤などの有機官能基を有する化合物、あるいは、それらが加水分解して生成した有機官能基が残存したオリゴマーやコロイドなどの無機物質(以下、これらを総称して「有機無機複合物質」と記す)をあわせて含有させるのもよい。

【0030】これらの有機物質または有機無機複合物質を前述の酸化物に混合して用いれば、酸化物単独使用では得られない柔軟性に富む皮膜が得られ、難加工製品などへの適用が容易になる効果が得られる。さらに下地処

理層には、反応促進剤、架橋剤、消泡剤、レベリング剤等の公知の塗料用添加剤が含有されてもよい。

【0031】下地処理層の上に、光触媒層を形成するための塗料組成物(以下、単に「光触媒層用塗料」と記す。塗料組成物が下地処理層用のものである場合は「下地処理層用塗料」と記す。)を塗布し乾燥する際に、光触媒層用塗料の揮発分の脱離に伴い光触媒層が収縮する。その際下地処理層の厚さが0.1 μm に満たない場合には、下地処理層が追従できないために皮膜に割れが生じ、均一で厚い光触媒塗膜が得られない。これを防止するために下地処理層の厚さは0.1 μm 以上とする。好ましくは0.5 μm 以上である。下地処理層の厚さが5 μm を超えると、光触媒層に対する密着性向上効果が飽和するため、5 μm を超える厚さの塗膜を備えるのは経済性に欠ける。より好ましくは3 μm 以下である。最も好ましい厚さは1~2 μm の範囲である。

【0032】光触媒層：光触媒粒子としては公知の酸化チタン、酸化亜鉛、硫化カドミウムや硫化セレンなどが使用できるが、光触媒粒子そのものの安全性、入手のしやすさ、基体金属板の光沢維持に好ましいこと等の理由から、透明性に優れた酸化チタンが好適である。更に高い光触媒活性を望む場合には、酸化チタンとチタン酸ジルコニウムとの結合体(以下、これを単に「酸化チタン-チタン酸ジルコニウム結合体」とも記す)を含有する粒子がよい。

【0033】酸化チタン-チタン酸ジルコニウム結合体は、酸化チタンと結晶質のチタン酸ジルコニウムとを単に混合したものではなく、Ti-O-Zr結合を介して両者を一体化させたものであり、チタン化合物とジルコニウム化合物との反応生成物を大気雰囲気下で焼成するなどの方法で得ることができる。

【0034】光触媒粒子の大きさは、透過型電子顕微鏡で観察される平均粒径で0.05~1 μm の範囲が好ましい。その理由は、光触媒粒子は平均粒径が小さいほど触媒活性が良好であり、1 μm を超える場合には光触媒活性が低下するからであり、また、平均粒径が0.05 μm に満たないものは分級が困難なため、入手しにくいためである。

【0035】光触媒粒子を構成する結晶子サイズは、5~50nmが好ましい。結晶子サイズは小さいほど光触媒活性がよいのでいくらか小さくても構わないが、5nmに満たないものは通常的手段では入手しにくい。結晶子サイズが50nmを超えると光触媒活性が低下するので好ましくない。結晶子サイズは、X線回折で得られる酸化チタン結晶の(101)面からの回折ピークから算出することができる。

【0036】光触媒層の厚さは0.5 μm 以上とする。光触媒層の厚さが0.5 μm に満たない場合には光触媒効果、特に有機質の汚染物質(たばこのヤニやコーヒーなどの色素によるシミなど)の分解作用が十分ではな

10

20

30

40

50

い。好ましくは $0.7\mu\text{m}$ 以上である。光触媒層の厚さが $5\mu\text{m}$ を超えると光触媒効果が飽和するうえ、皮膜の厚さが厚くなるにつれて加工性が低下するため、その厚さは $5\mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。加工が厳しい場合には $3\mu\text{m}$ 以下とするのがなお好ましい。

【0037】光触媒粒子は、光触媒層の重量に対して10～90重量%含有させる。含有量が10重量%に満たない場合には、光触媒層の厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以上であっても光触媒機能が不十分な場合がある。光触媒粒子の含有量が増すにつれて光触媒効果が大きくなるが、90重量%を超えると光触媒層の表面に亀裂や割れが増すので好ましくない。

【0038】光触媒層に有機潤滑剤を含有させておけば、光触媒層を備えた金属板の成形加工性をさらに向上させることができる。有機潤滑剤は、粒子状の固体潤滑剤を用いるのがよい。液状の潤滑剤は光触媒粒子表面を被覆して光触媒機能を阻害するうえ、成形加工後に潤滑剤を除去する工程を追加する必要があるので生産性がよくない。また、光触媒作用により分解される性質を有する有機潤滑剤を用いれば、製品として使用中にこれらの有機分が分解、除去されるので光触媒活性を良好に維持できる。

【0039】このような要求を満たすものとしては例えば、天然ワックス、ポリオレフィン系ワックス、酸化ポリオレフィン系ワックス、変成ポリオレフィン系ワックス、マイクロクリスタリン系ワックスなどがあり、これらの内の一種または2種以上を組み合わせる用いるのがよい。これらのワックス粒子は、分散性を向上させるために有機シラン、有機チタン、および有機アルミニウム系化合物のいずれかで表面処理されているものでもかまわない。

【0040】有機潤滑剤の粒径は、レーザー回折法で測定される平均粒径で、光触媒層の厚さ以上とするのがよい。平均粒径が光触媒層の厚さよりも小さくなると潤滑効果が不十分である。平均粒径が過度に大きくなると、成形加工時に光触媒層から有機潤滑剤が脱落し、それらが絞り加工後の表面に付着して表面性状を損なう。このため、平均粒径は、光触媒層の厚さ+ $5\mu\text{m}$ 以下とするのがよい。さらに好ましくは、光触媒層の厚さ+ $3\mu\text{m}$ 以下がよい。

【0041】成形加工性を向上させる目的で有機潤滑剤を含有させる場合には、有機潤滑剤を光触媒層の重量に対して0.1%以上含有させるのがよい。成形加工後の光触媒層表面に残留している有機潤滑剤は、前述したように製品使用中に光触媒効果により酸分解される。しかし、有機潤滑剤の含有量が10重量%を超えると、光触媒粒子による分解効率が著しく低下する。このため、有機潤滑剤の含有量の上限は光触媒層の重量に対して10重量%とする。より好ましくは5重量%以下である。

【0042】光触媒層には、さらに、皮膜の強度や密着

性を向上させるためにシリコン系樹脂、フッ素系樹脂、コロイド状アルミナ、クロム酸、クロム酸塩、リン酸、リン酸塩等などの造膜助剤または造膜機能を有する化合物、あるいはコロイド状シリカ、コロイド状アルミナなどの光触媒層の顔料となりうる化合物を、合計で光触媒層の重量に対して90%まで含有しても構わない。また、光触媒層形成塗料に不可避免的に含まれる解膠剤(硝酸イオン、塩化物イオン等の陰イオン)が残留物として含有されても構わない。

10 【0043】製造方法：本発明の光触媒機能を備えた金属板は、基体金属板の表面に、下地処理層用塗料を塗布し乾燥して下地処理層を形成し、その上に光触媒層用塗料を塗布し、乾燥して光触媒層を形成して製造される。

【0044】下地処理層用塗料は、下地構成元素の酸化物、下地構成元素を含む有機アルコキシド類、これらのアルコキシド類が加水分解し縮合反応して生成するオリゴマーや有機錯体(イオン)またはコロイド等の内のいずれかが溶解または分散した塗料に、反応促進剤、架橋剤、消泡剤、レベリング剤等の公知の塗料用添加剤を適量、溶媒に分散させて下地処理層用塗料とする。

20 【0045】反応促進剤としては、各種の酸、例えば硝酸やリン酸、珪フッ化水素酸、硼フッ化水素酸などが使用できる。架橋剤としては公知のシランカップリング剤、メラミン・イソシアネート化合物などを用いることができる。消泡剤としてはブルロニック系界面活性剤、ポリプロピレングリコール等公知のものが使用できる。レベリング剤としてはジメチルポリシロキサン、ポリアクリル酸塩等、公知のものをを用いることができる。溶剤としては、水、各種のアルコール類、トルエン、キシレン等公知のものをを用いることができる。

30 【0046】光触媒層用塗料は、前述の半導体光触媒粒子のゾル、無機バインダ、架橋剤、消泡剤、レベリング剤等の公知の塗料用添加剤を用い、これらを適量、上述の公知の溶媒に分散させて塗料組成物とする。加工性が要求される場合には、さらに前述の有機潤滑剤を混合して塗料とする。

40 【0047】塗料の塗布は、刷毛塗り、スプレー方式、浸漬方式など公知の方法が適用できるが、塗装速度が大きくでき、塗料や製品歩留が良好で製品の表面性状も優れるロールコート方式が好適である。塗装時の膜厚は、乾燥後の膜厚が、下地処理層では $0.1\sim5\mu\text{m}$ 、光触媒層では $0.5\sim5\mu\text{m}$ となるように塗布する。

50 【0048】下地処理層塗布後の乾燥温度は常温でもよいが、乾燥時間を短縮し光触媒層の密着性を向上させるために $60\sim400^\circ\text{C}$ の範囲とするのがよい。光触媒層塗布後の乾燥温度は $100\sim500^\circ\text{C}$ がよい。 100°C 未満では乾燥が不十分であり良好な密着性が得られず、 500°C を超える温度では基体金属板の表面が酸化し、着色や皮膜の剥離が生じたりすることがあるからである。より好ましくは 400°C 以下である。光触媒層乾燥

後の冷却速度は5～100℃/秒とするのがよい。5℃/秒未満であると冷却に時間を要するので経済性に欠ける。また、100℃/秒を超えると皮膜に亀裂や剥離が生じることがあるからである。

【0049】以上述べた以外の処理方法は公知の方法でよい。塗料の塗布、乾燥等の一連の処理は、切り板を用いてバッチ式に処理しても構わないが、2コート2ベーク型の連続コイル塗装設備を使用してコイル状の基体鋼板を用いて処理するのが品質と経済性に優れるので好ましい。

【0050】

【実施例】(本発明例1) テトラエトキシシラン16.4g、メチルトリエトキシシラン35.6gと、エタノール138g、イオン交換水130gからなる分散液を50℃で2時間攪拌した後、泡立ち防止剤、レベリング剤を加えて下地処理層用塗料とした(以下、この塗料を「下地用塗料A」と記す)。

【0051】平均粒径が約100nmで結晶子サイズが10nmの酸化チタン粒子を、乾燥固形分の重量に対する割合(以下、単に「乾燥固形分重量比」と記す)が15%となるように含有する酸化チタンゾルの水分散液100gに、皮膜の表面性状を向上させる目的で乾燥固形分重量比が20%のコロイダルシリカを60g加え、さらに消泡剤を加えて光触媒層用塗料とした(以下、この塗料を「酸化チタン塗料」と記す)。

【0052】JIS-G-4305で規定される厚さが0.5mmのSUS304冷間圧延鋼板を基体とし、その両面に下地用塗料Aを乾燥膜厚が1.0μmとなるようにロールコートし、280℃で60秒間乾燥してSiO₂を含有する下地処理層を形成した。その上に酸化チタン塗料を乾燥膜厚が0.8μmとなるようにロールコートし、200℃で50秒間連続炉で乾燥して光触媒層を形成した。

【0053】(本発明例2) 結晶質のチタン酸ジルコニウム10重量部と酸化チタン90重量部を混合し、大気中で500℃で2時間焼成した後粉碎し、水に分散させて光触媒粒子を10重量%含有するスラリーを作製した。このスラリーを水酸化ナトリウムを用いてpH10に調整し、オートクレーブで150℃で3時間水熱処理を施した。その後、濃度60%の硝酸を加えてpH7に調整し、ろ過して酸化チタン-チタン酸ジルコニウム結合体を含有する光触媒粒子を得た。その平均粒径は100nm、平均結晶子サイズは8nmであった。この酸化チタン-チタン酸ジルコニウム結合体粒子を15重量%含有させた水分散液100gに、皮膜の表面性状を向上させる目的で乾燥固形分重量比が20重量%であるコロイダルシリカを60g加え、さらに消泡剤を加えて塗料組成物を得た(以下、「チタン酸ジルコニウム含有塗料」と記す)。本発明例1で使用したのと同じステンレス鋼板に、下地用塗料Aを本発明例1と同じ条件で塗布、乾燥

して厚さ1.0μmの下地処理層を形成し、その上にチタン酸ジルコニウム含有塗料を乾燥膜厚が0.8μmとなるようにロールコートし、200℃で50秒間連続炉で乾燥して光触媒層を形成した。

【0054】(本発明例3) 下地処理層用塗料として、40重量%の磷酸Al、磷酸Mgおよび磷酸Caのいずれかを含有する水溶液を、JIS-G-4305に規定されるSUS409冷間圧延鋼板の表面に乾燥膜厚が0.3μmとなるように塗布し、330℃で80秒間焼付けて下地処理層を形成させた。その上に、本発明例2で使用したのと同じ酸化チタン-チタン酸ジルコニウム結合体粒子を15重量%含有する水分散液と市販のポリエチレンワックス分散液(平均粒径3μm)とを混合してペイントシェーカーで振とうし、有機潤滑剤を含有する光触媒層用の塗料を作製した。その際の光触媒層に対する光触媒粒子の乾燥固形分重量比は55%、ポリエチレンワックスの光触媒層に対する乾燥固形分重量比が5%になるように混合量を調整した。このようにして得られた塗料を、上述の3種類のリン酸塩皮膜からなる下地処理層のうえに乾燥膜厚が0.8μmとなるように塗布後、230℃で50秒乾燥した。

【0055】(比較例1) 本発明例1で使用したのと同じSUS304鋼板に、下地処理層を設けずに直接本発明例2に記載したのと同じチタン酸ジルコニウム含有塗料を乾燥膜厚が0.8μmとなるようにロールコートし、200℃で50秒間乾燥した。

【0056】(比較例2) チタン酸ジルコニウム含有塗料の乾燥膜厚が0.2μmとなるようにした以外は比較例1と同様に処理して比較用の試験片を作製した。得られた試験片の性能を以下の方法で評価した。

【0057】一次密着性試験：試験片の20mm×20mmの領域の皮膜をカッターナイフで2mm間隔でクロスカットし、10マス×10マスの基盤目状に切り分け、粘着テープによる剥離試験をおこない、剥離しないで鋼板上に残存したマス数を測定し、95マス以上残存した場合を良好と判断して評価した。

【0058】二次密着性試験：一次密着性を評価したのと同様に皮膜表面を基盤目状に切り分けた後、イオン交換水に浸漬して1時間煮沸し、上記と同様に粘着テープによる剥離試験をおこない、剥離しないで鋼板上に残存したマス数が95マス以上の場合を良好と判断して評価した。

【0059】光触媒活性：以下に示すアセトアルデヒドの消臭分解試験方法(以下、単に「アセトアルデヒド分解試験」と記す)により光触媒活性を評価した。前述の二次密着試験で粘着テープによる剥離試験をおこなった試験片を、容積5リットルの透明ガラス製容器に入れ、内部に濃度100ppmとなるようにアセトアルデヒドを加え、光量0.08mW/cm²の紫外線を照射しながらガラス容器の中のアセトアルデヒド量の推移をガス

10

20

30

40

50

クロマトグラフィーにて測定した。

【0060】密着性評価結果を表1に示した。なお表1の性能評価欄の数値は、(残存したマス数/試験したマ*

*ス数)を表す。

【0061】

【表1】

	試験番号	下地処理層		光触媒層			性能評価結果	
		塗料の種類	厚さ(μm)	塗料の種類	ワックス含有量(重量%)	厚さ(μm)	一次密着性	二次密着性
本発明例1	1	薬液A	1.0	T	0	0.8	100/100	100/100
本発明例2	2	薬液A	1.0	TZ	0	0.8	100/100	100/100
本発明例3	3	燐酸A1	0.3	TZ+J	5	0.8	100/100	100/100
	4	燐酸Mg	0.3	TZ+J	5	0.8	100/100	95/100
	5	燐酸Ca	0.3	TZ+J	5	0.8	100/100	95/100
比較例1	6	—	*—	TZ	0	0.8	20/100	5/100
比較例2	7	—	*—	TZ	0	*0.2	90/100	25/100

備考 1. T:酸化チタン粒子、J:有機潤滑剤、TZ:チタン酸ジメチル結合体含有粒子。

2. *印は本発明の規定する範囲から外れるものであることを表す。

【0062】表1に示すように、本発明の規定する範囲内の下地処理層を備えた本発明例1、2および3の試験片は皮膜の剥離が生じないか、剥離しても極めて僅かであった。これに対し、下地処理層を設けなかった比較例1および比較例2の試験片は密着性がよくなかった。通常、皮膜の厚さが薄いほど密着性が良好になるが、比較例2は光触媒層の膜厚が本発明例に比べて薄いにもかかわらず、十分な密着性、特に二次密着性が得られなかった。これは、光触媒層が薄すぎるため、一次密着性は有る程度確保されるものの、煮沸時に光触媒層と基体との界面に水分が浸入し密着性が低下したものと考えられる。

【0063】図1にアセトアルデヒド分解試験の結果を示す。図1に示されているように、本発明例1と2の試験片では光照射時間に応じてアセトアルデヒド量が減少した。本発明例1に比較して、酸化チタン-チタン酸ジルコニウム結合体粒子を含有する光触媒層を備えた本発明例2の方がアセトアルデヒドの分解速度が速かった。比較例1および2の光触媒活性は極めて僅かであった。これは光触媒層がほとんど剥離してしまっているためと考えられる。

【0064】(本発明例4)本発明例3に記載したのと同様の方法で、SUS409鋼板の表面に乾燥膜厚が0.3μmの下地処理層を設け、その上に、有機潤滑剤の含有量が光触媒層の重量に対して10%以下の範囲の種々の値になるように変更した以外は、本発明例3に記載したのと同様の条件でポリエチレンワックスを有機潤滑剤として含有する厚さが0.8μmの光触媒層を設けた。

【0065】(比較例3)ポリエチレンワックスの乾燥固形分重量比を12%とした以外は本発明例4と同様にして比較用の試験片を作製した。また、ポリエチレンワックスの乾燥固形分重量比を1~12%の範囲で変更し、光触媒層の厚さを0.2μmとした以外は本発明例4に記載したのと同様の条件で比較用の試験片を作製した。

【0066】本発明例4と比較例3の試験片について、以下の成形加工条件で試験片の円筒深絞り試験をおこない、深絞り加工後の円筒側壁部の皮膜残存状況を目視観察し、皮膜外観が正常であった場合を○、皮膜層の粉化が生じていた場合を×として評価した。

【0067】成形加工条件：プランク径102mm、ダイの内径52.4mm、ダイ肩半径5mm、ポンチ直径50mm、ポンチ肩半径5mm、しわ押さえ圧力0.5MPa。

【0068】その後、上記深絞り成形後の側壁部からサンプルを切り出し、前述のアセトアルデヒド分解試験をおこない、ガラス容器中のアセトアルデヒド量が100ppmから1ppm以下になるまでに要したブラックライトの照射時間を計測して、光触媒活性を下記の基準で評価した。

【0069】

◎：90分以下、

○：90分超、120分以下、

△：120分超、150分以下、

×：150分超。

得られた結果を表2に示した。

【0070】

【表2】

	試験番号	下地処理層		光触媒層			性能評価結果	
		塗料の種類	厚さ(μm)	塗料の種類	ワックス含有量(重量%)	厚さ(μm)	成形後の皮膜外観	光触媒活性
本発明例4	8	磷酸Al	0.3	TZ	0	0.8	△	○
	9	磷酸Al	0.3	TZ+J	1	0.8	○	◎
	10	磷酸Al	0.3	TZ+J	3	0.8	○	◎
	11	磷酸Al	0.3	TZ+J	5	0.8	○	◎
	12	磷酸Al	0.3	TZ+J	8	0.8	○	○
	13	磷酸Al	0.3	TZ+J	10	0.8	○	○
比較例3	14	磷酸Al	0.3	TZ+J	* 12	0.8	△	△
	15	磷酸Al	0.3	TZ+J	1	* 0.2	○	△
	16	磷酸Al	0.3	TZ+J	5	* 0.2	○	△
	17	磷酸Al	0.3	TZ+J	10	* 0.2	○	△
	18	磷酸Al	0.3	TZ+J	* 12	* 0.2	△	×

備考 1. T: 酸化チタン粒子、J: 有機潤滑剤、TZ: チタン酸ジメチル結合体含有粒子。

2. * 印は本発明の規定する範囲から外れるものであることを表す。

【0071】表2に示されているように、光触媒層中に10重量%以下のワックスを有する試験番号9～13では円筒深絞り後の側壁には光触媒層が良好かつ十分に残存していた。試験番号14および18に示すようにワックスの含有量が10重量%を超えると、皮膜強度が低下して皮膜表面にポリエチレンワックス粉の粉化が生じ、成型品の外観が著しく損なわれた。

【0072】光触媒活性は、ワックス量が1～5重量%の範囲で最も優れていた。ワックス含有量が光触媒層の重量に対して10%を超えると光触媒活性が劣化した。光触媒層の厚さが本発明の規定する下限よりも薄い試験番号15～17では、ワックス含有量が10重量%以下の範囲であっても光触媒活性が劣り、10重量%を超えた試験番号18は光触媒効果がほとんどなかった。

【0073】本発明例4および比較例3で得た試験片の動摩擦係数を、鋼球の押し付け荷重を1kgf、摺動速度を10mm/秒とするバウデン式摩擦試験により測定した。また、前述したと同様の条件で円筒深絞り試験をおこない、ブランクが破断しないで成形できる最大のしわ押さえ力(限界しわ押さえ力)を調査した。限界しわ押さえ力が大きいほど深絞り性が良いことを意味する。

【0074】図2に、これらの試験で得られた動摩擦係数と限界しわ押さえ力との関係を示した。図中の%表示は、光触媒層中に含有されている有機潤滑剤の含有量(重量%)を表す。図2からわかるように、光触媒層中に有機潤滑剤を含有しない場合には動摩擦係数が0.4前後と高く、限界しわ押さえ力が0.5ト前後であり、容易に破断した。しかし光触媒層中に有機潤滑剤を含有する場合には、その含有量が増すにつれて動摩擦係数が0.1以下の極めて良好な潤滑性を示し、大きいしわ押さえ力でも成形加工が可能であった。ワックス含有量が10重量%を超えても、限界しわ押さえ力は上昇せず成形性は飽和し、それ以上の改善効果は認められなかった。

【0075】(本発明例5) JIS-G-4305に規定されるSUS430LXの厚さが0.5mmの冷間圧延

延鋼板の片面に、市販の羽毛状態で平均粒子径が100nmのコロイダルアルミナを乾燥膜厚が0.3μmとなるように塗布し250℃で40秒間乾燥して下地処理層を設けた。本発明例1に記載したのと同じ酸化チタン含有塗料、および、本発明例2に記載したのと同じチタン酸ジルコニウム含有塗料にそれぞれポリエチレンワックスを乾燥固形分重量比で5%となるように混合して2種類の塗料組成物を準備した。これらの塗料を上述の下地処理を施した鋼板に膜厚が0.3μmとなるように塗布し、200℃で50秒間乾燥して2種類の光触媒層を有するステンレス鋼板を得た。

【0076】(比較例4) 本発明例5で使用した同一の酸化チタンとポリエチレンワックスを含有する塗料組成物を、本発明例5で使用したのと同じSUS430LX鋼板の表面に下地処理層を設けずに直接、乾燥膜厚が0.3μmとなるように塗布し200℃で50秒間乾燥した。

【0077】(比較例5) 本発明例5で使用したのと同じSUS430LX鋼板表面に本発明例5と同一の条件で下地処理のみを施した鋼板を比較材として準備した。

【0078】図3は、光触媒層を備えた鋼板の光触媒活性を調査するために使用した建築物の側壁パネルを模したフラットパネルの外観を示す斜視図である。本発明例5、比較例5および比較例6で作成した試料片と、無処理のSUS430LX鋼板を図3に示すフラットパネルにプレス加工した。その際、光触媒層を設けた試験面を凸面側にし、パネルの深さ30mm、幅300mm、長さ700mmとした。これらのパネルを5階建てビルの北面に設置し4月から10月まで6ヶ月間屋外に暴露し、6ヶ月後の表面の汚染具合を目視観察して試験面の汚れ状況を判定し、以下の基準で評価した。

【0079】

○：雨筋無く清浄な表面、
△：軽度の雨筋有り、光触媒層一部剥離有り、
×：雨筋有り。

表3に上記の評価結果を示した。

【0080】

* * 【表3】

試験番号	下地処理層		光触媒層			暴露後の表面
	塗料の種類	厚さ (μm)	塗料の種類	ワッパ含有量 (重量%)	厚さ (μm)	
本発明例5	19 コロイダルアルミナ	0.3	T+J	5	0.3	○
	20 コロイダルアルミナ	0.3	TZ+J	5	0.3	○
比較例4	21 —	0	T+J	5	0.3	△
比較例5	22 コロイダルアルミナ	0.3	—	—	0	×

備考 1. T:酸化チタン粒子、J:有機潤滑剤、TZ:チタン酸ジルコニウム結合体含有粒子。

2. *印は本発明の規定する範囲から外れるものであることを表す。

【0081】表3に示されているように本発明に規定する範囲であるコロイダルアルミナの下地処理層の上に有機潤滑剤を含有する光触媒層を備えた鋼板は、耐雨筋汚染性が優れていた。しかしながら、下地処理層を設けずに光触媒層を直接塗布した試験番号21では、成形加工時に光触媒層が一部脱落したうえ金属板と光触媒層間の経時密着性が弱く、光触媒層の一部に剥離を生じており、剥離部分には雨筋が観察されて外観がよくなかった。コロイダルアルミナの下地処理層のみを有し光触媒層のない試験番号22では雨筋による汚れが観察され、外観がさらによくなかった。

【0082】(本発明例6) 厚さが0.4mmのSUS304鋼板の片面に、有機分25重量%のメチル基変成の市販のシリコン樹脂を25重量%含有するトルエン溶液を、乾燥膜厚が0.2 μm となるように塗布し280℃で2分間乾燥してメチル基を有するSiO₂を含む下地処理層を形成した。その上に本発明例2で使用したのと同じのチタン酸ジルコニウム含有塗料を、乾燥膜厚が0.5 μm となるように塗布し200℃で45秒間乾燥した。

【0083】(本発明例7) 本発明例6に記載したのと同じのシリコン樹脂と、市販のPMMA(ポリメチルメタクリレート)を重量比で2:1または1:1の割合で混合し、トルエンで希釈して上記有機分を25重量%含有する下地処理用塗料を作成した。この下地処理用塗料の有機分を熱重量分析により測定したところそれぞれ3※

10※5重量%および42重量%であった。この下地処理用塗料を厚さ0.5mmのSUS304鋼板の片面に乾燥膜厚が0.2 μm となるように塗布し280℃で2分間乾燥し、メチル基を有するSiO₂と有機高分子を含む下地処理層を形成した。その上に本発明例2で使用したのと同じのチタン酸ジルコニウム含有塗料を、乾燥膜厚が0.5 μm となるように塗布し200℃で45秒間乾燥した。

【0084】(比較例6) 本発明例6に記載したのと同じのシリコン樹脂と、市販のPMMAを重量比で1:2の割合で混合し、トルエンで希釈して上記有機分を25重量%含有する下地処理用塗料を作製した。この下地処理用塗料の有機分を熱重量分析により測定したところ56重量%であった。これらの下地用塗料を本発明例6に記載したのと同じのSUS304鋼板の表面に乾燥膜厚0.2 μm になるように塗布乾燥し、本発明例6に記載したのと同様の光触媒層をその上に形成させた。

【0085】本発明例6、7および比較例6で作成した試料片をJIS-Z-8719に規定されるサンシャインウェザオメータを用いて、500時間の耐候性試験(以下、単に「WM試験」と記す)をおこなった。試験後の鋼板表面を目視観察し、光触媒層の残存状態を目視観察した。表4に上記の評価結果を示した。

【0086】

【表4】

試験番号	下地処理層			光触媒層		耐候性試験後の表面状況	
	塗料の種類	酸化物含有量 (重量%)	厚さ (μm)	塗料の種類	厚さ (μm)	健全	剥離
本発明例6	23 シリコン樹脂	75	0.2	TZ	0.5	健全	無し
本発明例7	24 シリコン樹脂+PMMA	65	0.2	TZ	0.5	健全	無し
	25 シリコン樹脂+PMMA	58	0.2	TZ	0.5	健全	無し
比較例6	26 シリコン樹脂+PMMA	44	0.3	TZ	0.5	不健全	有り

備考 1. TZ:チタン酸ジルコニウム結合体含有粒子。

2. *印は本発明の規定する範囲から外れるものであることを表す。

【0087】表4に示されているように、下地処理層中の有機分の含有量が50重量%を超えると光触媒の効果により下地処理層が劣化し光触媒層が剥離した。WM試験後の本発明例6および7の試料片について、本発明例5等々を評価したのと同様の6ヶ月間屋外暴露試験を行ったところ、雨筋も見られず清浄な表面を呈しており防汚性は良好であった。

【0088】(本発明例8) Ba、Nb、W、V、MoおよびZrの粉末をそれぞれ蓋付きフラスコに適量採取し、非酸化性雰囲気中でエタノールと混合し、100℃で24時間還流、精製をおこない、化学組成がそれぞれ、Ba(OC₂H₅)₂、Nb(OC₂H₅)₅、W(OC₂H₅)₆、V(OC₂H₅)₅、Mo(OC₂H₅)₆およびZr(OC₂H₅)₄であるそれぞれの元素を含有す

るアルコキシドを得た。各アルコキシド1molとSi(OC₂H₅)₄、0.5molとを混合し、塩酸4×10⁻⁴mol、エタノール13molおよびイオ交換水8molを加え、50℃で24時間熟成して各金属アルコキシドを加水分解・縮重合させて、各金属酸化物を主成分とするゾルを得た。SUS430鋼板の片面に上記の各ゾルを乾燥膜厚が0.1μmとなるように塗布し、100℃で10秒乾燥した後、さらに300℃で3分間乾燥して、ZrO₂、BaO、Nb₂O₅、WO₃、V₂O₅およびMoO₃の内のいずれかとSiO₂とを含有する6種類の下地処理層を形成した。その上に、本発明例2で使用したのと同じのチタン酸ジルコニウム含有塗料を乾燥膜厚が0.5μmとなるように塗布し、250℃で50秒間乾燥した。

【0089】上述の処理により得た各種の鋼板と比較用の無処理のSUS430鋼板を、図3に示したフラットパネルにプレス成形し、これらを密閉容器に封入し、内部を真空状態にした後タバコの煙を内部に導入し、フラットパネルの試験面にたばこのヤニを付着させた。たばこのヤニ付着量は本発明例8のサンプルで1.8mg/m²、無処理のSUS430鋼板で0.8mg/m²であった。これらのフラットパネルを3階建てビルの外壁に試験面に日射が差すように並べて設置し、11月～12月の間で30日間暴露し、たばこのヤニ付着前とたばこのヤニ付着後30日間暴露した後のJIS-Z-8722記載の物体色の測定方法で色変化を調査した。

【0090】図4に、下地処理層にZrO₂とSiO₂とを含有する下地処理層を用いたパネルに付着したたば

このヤニによる着色状況の変化を測定した結果を示す。図4からわかるように、本発明例8の光触媒機能を有する鋼板を用いて作製したパネル面は1ヶ月間の屋外暴露でたばこのヤニが著しく除去され、着色が無くなり、上記の物体色測定方法で測定した黄色味を表すb値が0に近づき、たばこのヤニ付着前の良好な金属光沢が回復した。光触媒機能を有しないSUS430鋼板では、たばこのヤニによる色調不良(黄色み)が回復されなかった。上述の、ZrO₂以外の酸化物を含有する下地処理層を用いた場合についても上記と同様の良好な結果が得られた。

【0091】

【発明の効果】本発明の金属板は、優れた光触媒機能を有するとともに光触媒層の密着性が良好である。光触媒層には有機潤滑剤を共存させることができるので良好な加工性も有する。本発明の金属板は種々の製品に加工できるので、優れた光触媒機能を有する構造物を製造するのに好適である。

【図面の簡単な説明】

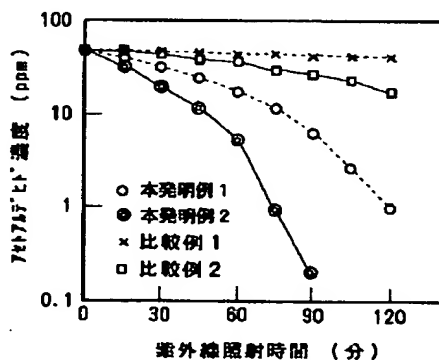
20 【図1】光触媒反応によるアセトアルデヒドの分解状況を示す図である。

【図2】成形加工時の動摩擦係数としわ押さえ力の関係を示す図である。

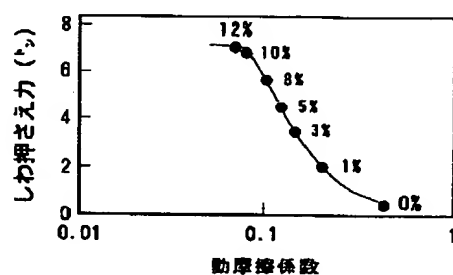
【図3】光触媒層を備えた鋼板の光触媒活性を調査するための建築物の側壁パネルを模したフラットパネルの外観を示す斜視図である。

【図4】パネルに付着したたばこのヤニによる着色状況の変化を測定した結果の1例を示すグラフである。

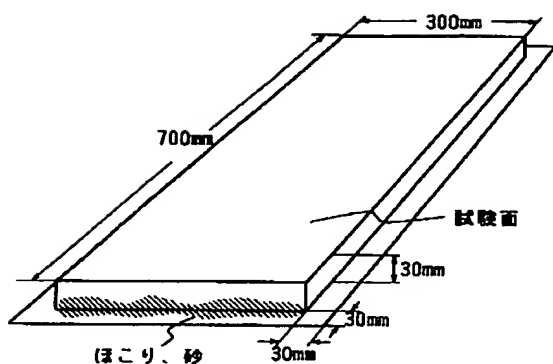
【図1】



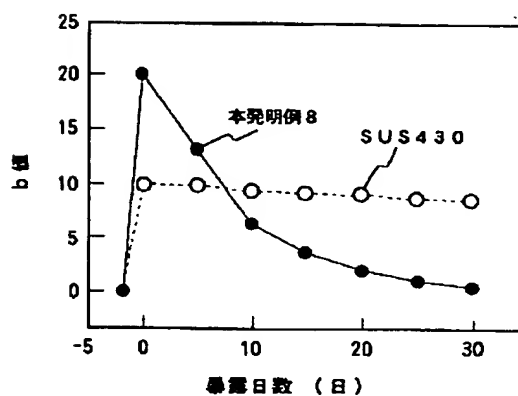
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 2 3 C 22/24

28/04

識別記号

F I

C 2 3 C 28/04

B 0 1 D 53/36

テ-マ-コード(参考)

4 K 0 4 4

J

(72)発明者 正木 康浩

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金
属工業株式会社内

Fターム(参考) 4C080 AA07 BB02 BB05 BB06 CC01
HH05 JJ03 KK08 LL10 MM02
MM03 NN01

4D048 AA21 AA22 AB03 BA01X
BA02X BA03X BA06X BA07X
BA07Y BA08X BA08Y BA15X
BA16X BA16Y BA23X BA24X
BA25Y BA26X BA27X BA28Y
BA36Y BA37Y BA38Y BA39X
BA39Y BA41X BA41Y BA42X
BA42Y BA44X BA46Y BB18
BB20 CC36 DA11 EA01

4F100 AA17B AA18B AA19B AA20B
AA21C AA22B AA24B AA25B
AA27B AA34C AB01A AB03A
AB04A AB10A AH00C AH00H
AK52 BA03 BA07 CA30C
DE01C EH71A GB07 GB48
JA11C JC00 JK06 JL00
JL01 JL06 JL08C YY00B
YY00C

4G069 AA03 AA08 BA01B BA03B
BA17 BA18 BA48A BA48C
BB04A BB04B BB04C BB06A
BB06B BB06C BB07A BB07B
BB07C BB09A BB14B BC09B
BC10B BC12A BC13B BC16B
BC35A BC36A BC50A BC50B
BC50C BC51A BC51B BC51C
BC54B BC55B BC58A BC59B
BC60B BC62A BC66A BC67A
BC68A BD09A CA01 CA10
EA08 EB18X EB18Y EE01
EE06 FA03 FB23 FB57 FC08

4K026 AA02 AA04 AA09 BA02 BA03
BA08 BA12 BB04 BB10 CA02
CA16 CA23 CA37 CA41 DA16
EB02 EB11

4K044 AA02 AA03 AB02 BA10 BA12
BA13 BA14 BA17 BB03 BB04
BC00 CA11 CA16 CA53 CA62